

Docket No.: 50024-032

PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of : Customer Number: 20277
Kazuhiro TAKATANI, et al. : Confirmation Number:
Serial No.: : Group Art Unit:
Filed: March 29, 2004 : Examiner: Unknown
For: SOLID ELECTROLYTIC CAPACITOR AND MANUFACTURING METHOD THEREOF

CLAIM OF PRIORITY AND
TRANSMITTAL OF CERTIFIED PRIORITY DOCUMENT

Mail Stop CPD
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

In accordance with the provisions of 35 U.S.C. 119, Applicants hereby claim the priority of:

Japanese Patent Application No. 2003-097305, filed March 31, 2003

cited in the Declaration of the present application. A certified copy is submitted herewith.

Respectfully submitted,

MCDERMOTT, WILL & EMERY


Stephen A. Becker
Registration No. 26,527

600 13th Street, N.W.
Washington, DC 20005-3096
(202) 756-8000 SAB:tib
Facsimile: (202) 756-8087
Date: March 29, 2004

50024-032
TAKATANI, et al.
March 29, 2004

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

McDermott, Will & Emery

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office..

出願年月日
Date of Application: 2003年 3月31日

出願番号
Application Number: 特願2003-097305

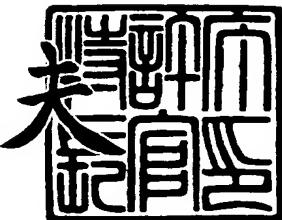
[ST. 10/C]: [JP2003-097305]

出願人
Applicant(s): 三洋電機株式会社

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

2004年 1月29日

今井康



【書類名】 特許願
【整理番号】 NPA1030018
【提出日】 平成15年 3月31日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 H01G 9/15
【発明者】
【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内
【氏名】 高谷 和宏
【発明者】
【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内
【氏名】 矢野 瞳
【発明者】
【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内
【氏名】 木本 衛
【特許出願人】
【識別番号】 000001889
【氏名又は名称】 三洋電機株式会社
【代理人】
【識別番号】 100098305
【弁理士】
【氏名又は名称】 福島 祥人
【電話番号】 06-6330-5625
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 032920
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 0006012
【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 固体電解コンデンサおよびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 金属からなる陽極の表面に前記金属の酸化物からなる誘電体層、電解質層および陰極層が順に形成され、前記陰極層は、カーボン層上に平均粒径が $0.05\mu m$ 以下の金属粒子からなる金属層が積層された構造を有することを特徴とする固体電解コンデンサ。

【請求項 2】 前記金属粒子の平均粒径は $0.01\mu m$ 以上であることを特徴とする請求項 1 記載の固体電解コンデンサ。

【請求項 3】 前記金属粒子は、銀、金および白金よりなる群から選択された 1 種または 2 種以上の金属を含むことを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の固体電解コンデンサ。

【請求項 4】 前記金属層は、保護コロイドを含むことを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載の固体電解コンデンサ。

【請求項 5】 前記電解質層は導電性高分子からなることを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載の固体電解コンデンサ。

【請求項 6】 前記陽極は、タンタル、アルミニウム、ニオブおよびチタンよりなる群より選択された 1 種または 2 種以上の金属を含むことを特徴とする請求項 1～5 のいずれかに記載の固体電解コンデンサ。

【請求項 7】 金属からなる陽極の表面に前記金属の酸化物からなる誘電体層、電解質層およびカーボン層を順に形成し、前記カーボン層上に平均粒径が $0.05\mu m$ 以下の金属粒子からなる金属層を形成することを特徴とする固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項 8】 前記金属粒子の平均粒径は $0.01\mu m$ 以上であることを特徴とする請求項 7 記載の固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項 9】 前記カーボン層上に前記金属粒子を含む金属ペーストを塗布した後に前記金属ペーストを $150^{\circ}C$ 以上の温度で乾燥させることにより前記金属層を形成することを特徴とする請求項 7 または 8 記載の固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項 10】 有機溶媒中に前記金属粒子および保護コロイドを混合することにより金属ペースト作製し、前記金属ペーストを前記カーボン層上に形成することにより前記金属層を形成することを特徴とする請求項 7～9 のいずれかに記載の固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項 11】 金属からなる陽極の表面に前記金属の酸化物からなる誘電体層、電解質層およびカーボン層を順に形成するとともに、有機溶媒中に金属粒子および保護コロイドを混合することにより金属ペーストを作製し、前記金属ペーストを前記カーボン層上に塗布することにより金属層を形成することを特徴とする固体電解コンデンサの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、固体電解コンデンサおよびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、パソコン用コンピュータ等の電子機器の高周波数化により瞬時に電子回路に電流を供給する必要があるため、高周波領域で等価直列抵抗（以下、ESRと呼ぶ）の値が小さい固体電解コンデンサの開発が望まれている。

【0003】

ここで、ESRは、誘電体損失、電解質の比抵抗および電解質と陰極との接触抵抗の和からなる。高周波領域では、電解質の比抵抗および電解質と陰極との接触抵抗が支配的になる。

【0004】

一般的に、固体電解コンデンサの陰極は、カーボン層と銀ペースト層の2層からなるものが用いられており（電気化学会編 第5版電気化学便覧 丸善株式会社）、特に、陰極層と陰極リード端子との接続強度のばらつきを低減させるために、平均粒径が $3\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下の銀粒子からなる銀ペースト層を用いることが提案されている（特許文献1参照）。

【0005】

【特許文献1】

特開平5-315200号公報

【0006】**【発明が解決しようとする課題】**

しかしながら、上記の固体電解コンデンサにおいて、高周波領域におけるESRは、電解質と陰極との接触抵抗の影響を受ける。特に、カーボン層と銀ペースト層とからなる陰極の場合、カーボン層と銀ペースト層との接触抵抗がESR上昇の要因となり、高周波領域におけるESRを低減することが困難であった。

【0007】

本発明の目的は、ESRが低減された固体電解コンデンサおよびその製造方法を提供することである。

【0008】**【課題を解決するための手段および発明の効果】**

第1の発明に係る固体電解コンデンサは、金属からなる陽極の表面に金属の酸化物からなる誘電体層、電解質層および陰極層が順に形成され、陰極層は、カーボン層上に平均粒径が $0.05\mu m$ 以下の金属粒子からなる金属層が積層された構造を有するものである。

【0009】

本発明に係る固体電解コンデンサにおいては、金属層に含まれる金属粒子が $0.05\mu m$ 以下の平均粒径を有することにより、カーボン層の表面が微細な金属粒子で均一に被覆される。それにより、カーボン層と金属層との接触抵抗が小さくなる。その結果、高周波領域での等価直列抵抗が低減される。

【0010】

金属粒子の平均粒径は $0.01\mu m$ 以上であることが好ましい。それにより、金属粒子間の界面の増加による接触抵抗の増加が生じない。

【0011】

金属粒子は、銀、金および白金よりなる群から選択された1種または2種以上の金属を含むことが好ましい。

【0012】

この場合、銀、金および白金は高い導電率を有するので、金属層の導電率が高くなり、カーボン層と金属層との接触抵抗がより小さくなる。

【0013】

金属層は、保護コロイドを含んでもよい。この場合、金属ペーストの作製時に金属粒子が二次凝集を起こすことが防止される。それにより、金属ペースト中に金属粒子が均一に分散するため、カーボン層と金属層との接触抵抗がより小さくなる。その結果、高周波領域での等価直列抵抗がより低減される。

【0014】

電解質層は導電性高分子からなってもよい。それにより、大きな静電容量が得られる。

【0015】

陽極は、タンタル、アルミニウム、ニオブおよびチタンよりなる群より選択された1種または2種以上の金属を含むことが好ましい。タンタル、アルミニウム、ニオブおよびチタンの酸化物は比誘電率が高い。それにより、小型で大きな静電容量を得ることができる。

【0016】

第2の発明に係る固体電解コンデンサの製造方法は、金属からなる陽極の表面に金属の酸化物からなる誘電体層、電解質層およびカーボン層を順に形成し、カーボン層上に平均粒径が $0.05\mu m$ 以下の金属粒子からなる金属層を形成するものである。

【0017】

本発明に係る固体電解コンデンサの製造方法によれば、金属層に含まれる金属粒子が $0.05\mu m$ 以下の平均粒径を有することにより、カーボン層の表面が微細な金属粒子で均一に被覆される。それにより、カーボン層と金属層との接触抵抗が小さくなる。その結果、高周波領域での等価直列抵抗が低減された固体電解コンデンサが得られる。

【0018】

金属粒子の平均粒径は $0.01\mu m$ 以上であることが好ましい。それにより、金属粒子間の界面の増加による接触抵抗の増加が生じない。

【0019】

カーボン層上に金属粒子を含む金属ペーストを塗布した後に金属ペーストを150℃以上の温度で乾燥させることにより金属層を形成することが好ましい。

【0020】

それにより、カーボン層と金属層との接触抵抗がより小さくなり、高周波領域での等価直列抵抗がより低減される。

【0021】

有機溶媒中に金属粒子および保護コロイドを混合することにより金属ペーストを作製し、金属ペーストをカーボン層上に形成することにより金属層を形成することが好ましい。

【0022】

この場合、保護コロイドにより有機溶媒中の金属粒子が二次凝集を起こすことが防止される。それにより、金属ペースト中に金属粒子が均一に分散するため、カーボン層と金属層との接触抵抗がより小さくなる。その結果、高周波領域での等価直列抵抗がより低減される。

【0023】

第3の発明に係る固体電解コンデンサの製造方法は、金属からなる陽極の表面に金属の酸化物からなる誘電体層、電解質層およびカーボン層を順に形成するとともに、有機溶媒中に金属粒子および保護コロイドを混合することにより金属ペーストを作製し、金属ペーストをカーボン層上に塗布することにより金属層を形成するものである。

【0024】

本発明に係る固体電解コンデンサの製造方法によれば、金属ペーストの作製時に保護コロイドにより有機溶媒中の金属粒子が二次凝集を起こすことが防止される。それにより、金属ペースト中に金属粒子が均一に分散するため、カーボン層と金属層との接触抵抗が小さくなる。その結果、高周波領域での等価直列抵抗が低減される。

【0025】**【発明の実施の形態】**

以下、本発明の一実施の形態に係る固体電解コンデンサおよびその製造方法について説明する。

【0026】

図1は本発明の実施の形態に係る固体電解コンデンサの構造図である。

図1に示すように、固体電解コンデンサは、陽極2の表面に、誘電体層3、電解質4、カーボン層5および金属層6が順に形成された構造を有している。

【0027】

陽極2には陽極端子1が接続され、金属層6には導電性接着剤8を介して陰極端子7が接続されている。また、陽極端子1および陰極端子7の端部が外部に引き出されるようにモールド外装樹脂9が形成されている。

【0028】

陽極2は、タンタル粒子の多孔質焼結体からなる。タンタル粒子の多孔質焼結体は大きな表面積を有するため、大容量化が可能となる。なお、陽極2は、タンタルに限らず、アルミニウム、ニオブまたはチタン等の他の弁作用金属からなる金属粒子により形成されてもよく、タンタル、アルミニウム、ニオブまたはチタン等の金属粒子のうち2種類以上を含んでもよい。

【0029】

また、誘電体層3は、陽極2の表面を例えればリン酸水溶液中で陽極酸化されることにより形成される誘電体酸化膜からなる。本実施の形態では、誘電体層3は酸化タンタルからなる。陽極2がアルミニウム、ニオブまたはチタン等の他の金属粒子の多孔質焼結体からなる場合には、誘電体層3は、酸化アルミニウム、酸化ニオブまたは酸化チタン等の酸化物からなる。

【0030】

電解質4は、ポリピロール、ポリチオフェン等の導電性高分子からなる。金属層6は、平均粒径が $0.05\mu m$ 以下の銀粒子、保護コロイドおよび有機溶媒を混合することにより銀ペーストを作製し、カーボン層5の表面に塗布し、乾燥させることにより形成される。金属層6の形成方法については、後述する。

【0031】

ここで、平均粒径とは、粒子の粒度分布における累積分布曲線の累積値が50

%になるときの粒子径をいう。

【0032】

平均粒径が $0.05\mu m$ 以下の銀粒子を用いることにより、カーボン層5の表面が微細な銀粒子で均一に被覆される。それにより、カーボン層5と金属層6との接触抵抗が小さくなる。その結果、後述するように、高周波領域での等価直列抵抗が低減された固体電解コンデンサが得られる。

【0033】

また、銀粒子の平均粒径は $0.01\mu m$ 以上であることが好ましい。それにより、銀粒子間の界面の増加による接触抵抗の増加が生じない。したがって、平均粒径が $0.01\mu m$ 以上 $0.05\mu m$ 以下の銀粒子を用いることがより好ましい。

【0034】

コストの面から金属粒子として銀粒子を用いることが好ましいが、銀粒子の代わりに金粒子または白金粒子を用いてもよい。あるいは、銀粒子、金粒子および白金粒子のうち2種類以上の金属粒子を用いてもよい。

【0035】

次に、本発明の実施の形態に係る固体電解コンデンサの製造方法について説明する。

【0036】

まず、タンタル粒子の粉体を焼結させることにより多孔質焼結体からなる陽極2を形成する。この場合、タンタル粒子間が溶着する。なお、アルミニウム、ニオブまたはチタン等の他の金属粒子の粉体を用いてもよい。

【0037】

次に、陽極2をリン酸水溶液中で陽極酸化させることにより、誘電体酸化膜からなる誘電体層3を形成する。

【0038】

続いて、電解重合等によりポリピロールまたはポリチオフェン等の導電性高分子からなる電解質4で誘電体層3の表面を被覆する。この場合、電解質4が多孔質焼結体の表面の誘電体層3間の隙間を埋めるように誘電体層3の表面に形成さ

れる。

【0039】

その後、電解質4上にカーボンペーストを塗布することにより、電解質4上にカーボン層5を形成する。

【0040】

一方、平均粒径が $0.05\mu m$ 以下の銀粒子および保護コロイドを所定の重量比で混合したものと有機溶媒とを所定の重量比で混合することにより、銀ペーストを作製する。

【0041】

ここで、保護コロイドとは、疎水コロイドの電解質に対する安定性を増すために加える親水コロイドをいう（岩波 理化学辞典 第5版、p1300）。保護コロイドを用いることにより銀粒子が二次凝集を起こすことなく有機溶媒中に均一に分散する。

【0042】

保護コロイドとしては、ポリエチレンイミン、またはポリエチレンイミンの酸化塩を用いることができる。また、保護コロイドとして、エポキシ化合物にアミン化合物とカルボキシル基含有プレポリマとを反応させた化合物、ポリウレタンおよびポリウレアよりなる主鎖に複数の第3級アミノ基または塩基性環式窒素原子を有する基が鎖化した高分子等を用いてもよい。また、有機溶媒としては、エタノール等を用いることができる。

【0043】

上記の方法により作製された銀ペーストをカーボン層5上に塗布し、所定の温度で乾燥させることによりカーボン層5上に金属層6を形成する。乾燥温度は150℃以上であることが好ましい。それにより、カーボン層5と金属層6との接触抵抗がより小さくなり、高周波領域での等価直列抵抗がより低減される。

【0044】

続いて、金属層6に導電性接着剤8を介して陰極端子7を接続する。その後、陽極端子1および陰極端子7の端部が外部に引き出されるようにモールド外装樹脂9を形成する。以上 の方法により、固体電解コンデンサが作製される。

【0045】

本実施の形態においては、金属層6に含まれる銀粒子が $0.05\mu\text{m}$ 以下の平均粒径を有することにより、カーボン層5の表面が微細な銀粒子で均一に被覆される。それにより、カーボン層5と金属層6との接触抵抗が小さくなる。その結果、高周波領域でのESRが低減される。

【0046】

また、銀ペーストに保護コロイドを混合することにより、銀ペーストの作製時に銀粒子が二次凝集を起こすことが防止される。それにより、銀ペースト中に銀粒子が均一に分散するため、カーボン層5と金属層6との接触抵抗がより小さくなる。その結果、高周波領域でのESRがより低減される。

【0047】

さらに、カーボン層5上に銀粒子を含む銀ペーストを塗布した後に銀ペーストを 150°C 以上の温度で乾燥させた場合、カーボン層5と金属層6との接触抵抗がより小さくなり、高周波領域でのESRがより低減される。

【0048】

なお、本実施の形態では、陽極2としてタンタル、アルミニウム、ニオブおよびチタン等の粉末焼結体を用いたが、これに限定されるものではなく、例えばこれらの金属の箔を用いてもよい。

【0049】**【実施例】**

以下の実施例では、上記実施の形態に係る製造方法により固体電解コンデンサ100を作製し、ESRを評価した。

【0050】

図2は実施例1～12および比較例で作製した固体電解コンデンサ100の模式図である。

【0051】**(実施例1～7)**

まず、実施例1～7では、銀粒子の平均粒径をそれぞれ $0.009\mu\text{m}$ 、 $0.01\mu\text{m}$ 、 $0.03\mu\text{m}$ 、 $0.05\mu\text{m}$ 、 $0.06\mu\text{m}$ 、 $0.07\mu\text{m}$ および 0

0.9 μmとして、次の条件および方法で固体電解コンデンサ100を作製した。

【0052】

保護コロイドとしてポリエチレンイミンを用い、銀粒子とポリエチレンイミンとをそれぞれ70重量%および30重量%の割合で混合する。この混合物質と有機溶媒であるエタノールをそれぞれ60重量%および40重量%の割合で混合し、銀ペーストを作製した。

【0053】

次に、タンタル粒子の粉体を焼結させることにより多孔質焼結体からなる陽極2を形成し、陽極2をリン酸水溶液中で陽極酸化し、陽極2の表面に誘電体酸化膜からなる誘電体層3を形成した。

【0054】

続いて、電解重合等によりポリピロールからなる電解質4で誘電体層3の表面を被覆した。さらに、電解質4上にカーボンペーストを塗布し、温度150℃で30分間乾燥させることによりカーボン層5を形成した。

【0055】

続いて、上記の方法により作製した銀ペーストをカーボン層5の表面に塗布し、温度150℃で30分間乾燥させることにより金属層6を形成した。また、陽極2に陽極端子1を接続し、金属層6に陰極端子7を接続した。

【0056】

(比較例)

比較例では、銀粒子の平均粒径を3 μmとした点を除いて実施例1～7と同じ条件および方法で固体電解コンデンサを作製した。

【0057】

(評価)

実施例1～7および比較例の固体電解コンデンサ100について周波数100 kHzにおけるESRをLCRメータを用いて測定した。

【0058】

実施例1～7および比較例の固体電解コンデンサ100のESRの測定結果を

表1に示す。なお、表1においては、実施例1～7の固体電解コンデンサ100のESRの測定結果を比較例の固体電解コンデンサのESRの測定結果を100として規格化し、規格化したESRの値を示している。

【0059】

【表1】

	銀粒子の平均粒径 (μm)	ESR
実施例1	0.009	82
実施例2	0.01	68
実施例3	0.03	70
実施例4	0.05	71
実施例5	0.06	86
実施例6	0.07	91
実施例7	0.09	94
比較例	3.00	100

【0060】

実施例1～7では、ESRの値は94以下となり、比較例のESRの値に比べ小さくなつた。特に、銀粒子の平均粒径が0.01 μm ～0.05 μm の場合には、ESRの値が75～78となり、比較例に比べ著しく小さくなることがわかつた。

【0061】

以上の結果から、銀粒子の平均粒径は0.01 μm ～0.05 μm が好ましい。

【0062】

(実施例8～12)

実施例8～12では、銀粒子の平均粒径を0.03 μm として、銀ペーストの乾燥温度を140℃、145℃、150℃、160℃および170℃とした点を除いて実施例1～7と同じ条件および方法で固体電解コンデンサ100を作製した。なお、実施例10は上記の実施例3と同じである。

【0063】

(評価)

実施例8～12の固体電解コンデンサ100について周波数100kHzにお

ける ESR を LCR メータを用いて測定した。

【0064】

実施例 8～12 の固体電解コンデンサ 100 の ESR の測定結果を表 2 に示す。なお、表 2 においては、実施例 8～12 の固体電解コンデンサ 100 の ESR の測定結果を実施例 8 の固体電解コンデンサ 100 の ESR の測定結果を 100 として規格化し、規格化した ESR の値を示している。

【0065】

【表 2】

	乾燥温度 (℃)	ESR
実施例 8	140	100
実施例 9	145	95
実施例 10	150	70
実施例 11	160	70
実施例 12	170	65

【0066】

実施例 8 および 9 では、ESR の値はそれぞれ 100 および 95 となった。実施例 10～12 では、ESR の値が 65～70 となり、実施例 8 および 9 に比べ著しく小さくなることがわかった。

【0067】

以上の結果から、銀ペーストの乾燥温度は 150 ℃以上が好ましい。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の実施の形態に係る固体電解コンデンサの構造図である。

【図 2】

実施例 1～12 および比較例で作製した固体電解コンデンサ 100 の模式図である。

【符号の説明】

- 2 陽極
- 3 誘電体層
- 4 電解質

5 カーボン層

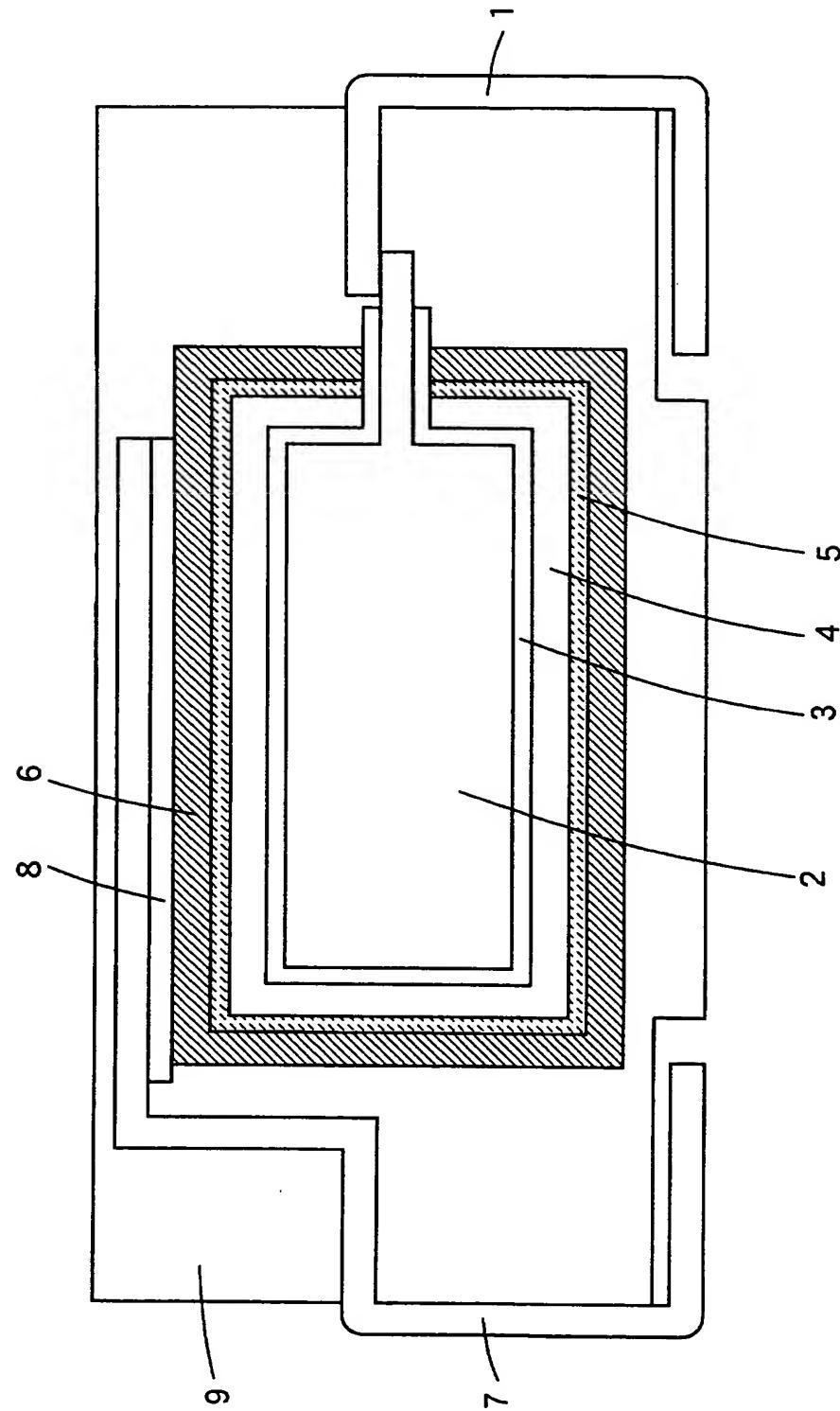
6 金属層

100 固体電解コンデンサ

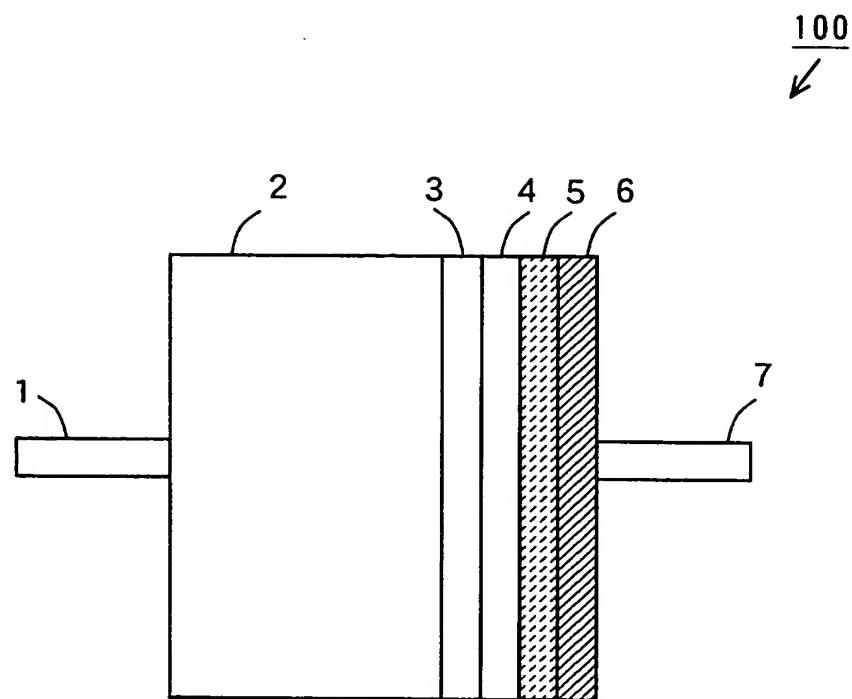
【書類名】

図面

【図1】



【図2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ESR（等価直列抵抗）が低減された固体電解コンデンサおよびその製造方法を提供する。

【解決手段】 固体電解コンデンサは、陽極2の表面に、誘電体層3、電解質4、カーボン層5および金属層6が順に形成された構造を有している。陽極2は、タンタル粒子の多孔質焼結体からなる。また、誘電体層3は、陽極2の表面を例えればリン酸水溶液中で陽極酸化させることにより形成される誘電体酸化膜からなる。電解質4は、ポリピロール、ポリチオフェン等の導電性高分子からなる。金属層6は、平均粒径が0.05μm以下の銀粒子、保護コロイドおよび有機溶媒を混合することにより銀ペーストを作製し、カーボン層5の表面に塗布し、約150℃以上で乾燥させることにより形成される。

【選択図】 図1

特願 2003-097305

出願人履歴情報

識別番号 [000001889]

1. 変更年月日 1993年10月20日
[変更理由] 住所変更
住 所 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号
氏 名 三洋電機株式会社